



TITLE:

ベンゼン重水素置換体の電子・振動・回転状態に関するエネルギー高分解能分光研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

国重, 沙知

CITATION:

国重, 沙知. ベンゼン重水素置換体の電子・振動・回転状態に関するエネルギー高分解能分光研究. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20196>

RIGHT:

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	国重 沙知
論文題目	ベンゼン重水素置換体の電子・振動・回転状態に関するエネルギー高分解能分光研究		
(論文内容の要旨)			
<p>【序】</p> <p>分子中の原子を他原子に置換することで、分子の構造や運動、反応性などに様々な変化が生まれる。分子分光研究においても、既知の物質と置換体を比較することで新たな知見が得られることも多い。その中で重水素置換は特殊な性質を持つ。同位体置換であるため電子状態にはほとんど変化を与えない一方で、原子質量がおおよそ2倍になるために原子核の運動状態は大きく変化するためである。このために、重水素置換は分子構造の同定や化学反応に対する振動依存性など分子の性質の解明に広く役立てられてきた。</p> <p>本研究はこの重水素置換の手法をベンゼン分子に用いたものである。C₆H₆ 分子は最も単純な芳香族炭化水素として、小さくはない分子サイズにも拘わらず、長らく分光研究の主な対象の一つであった。しかし重水素置換体、特にC₆D₆を除く部分重水素化ベンゼン分子については研究例が少ない。C₆H₆はD_{6h} 点群に属し、分子の構造や電子・振動波動関数、光遷移などは対称性の制約を大きく受ける。本論文は部分重水素化によりベンゼン分子の対称性を低下させたときに、電子基底状態(S₀状態)ならびに最低一重項一電子励起状態(S₁状態)に起きる変化について明らかにすることを目的とし、3つの研究テーマについて分光研究による成果をまとめたものである。</p> <p>【1. ベンゼン分子の電子基底状態ゼロ点振動準位における分子構造r₀】</p> <p>分子の構造を決定することは、分光研究の最も大きなテーマの1つである。同位体置換により原子間距離が変わらないとするr_s 理論を元に、C-H/C-D結合長の差の影響を加味して拡張したR₀構造理論を導出した。またフーリエ変換マイクロ波分光法と超音速ジェット法を組み合わせることで得られた回転スペクトルから、一部の重水素置換体(1,2,3-C₆H₃D₃, 1,2,3,4-C₆H₂D₄, 1,2,3,5-C₆H₂D₄, C₆HD₅)についての回転定数を得た。それらの値と既知の回転定数を合わせ、最小二乗法を用いてベンゼン重水素置換体の電子基底状態ゼロ点振動準位における分子構造r₀を求めた。その結果、他の分子では見られるようなC-H/C-D結合長の差がほとんど見られず、ベンゼン分子においては重水素置換によってもr₀が変化しないことを導いた。</p> <p>【2. ベンゼン重水素置換体におけるS₁ ¹B_{2u} (ν₆'=1) ←S₀ ¹A_{1g}(ν''=0) 振電バンドの回転構造】</p> <p>全13種のベンゼン重水素置換体のうち、1 - 5置換体11種について超音速ジェット法</p>			

と組み合わせた質量選別多光子共鳴イオン化(REMPI)高分解能スペクトルを測定し、 6^1 振電準位における回転定数を得ることに成功した。非対称こま分子に属する分子では、 D_{6h} 点群の下で二重縮退していた $\nu_6(e_{2g})$ 振動が異なる振動数を持つ2つの振動 $6a$, $6b$ に分裂していることが、実測と量子化学計算の両面から確かめられた。また ν_6 の各成分の間には、Coriolis相互作用による回転線の波数シフトが大きく見られた。本研究ではこのCoriolis相互作用について詳しく考察する。特に非縮退振動間に働く場合についての立式を行い、スペクトルで見られる相互作用を予測した。この相互作用の大きさ $\xi_{6a,6b}^c$ を理論計算と実測スペクトルの両方から見積もった結果は一致しており、置換位置や分子対称性に拘わらず、分子に含まれる重水素の数 N_D にほぼ比例して減少していることが分かった。

【3. ベンゼン重水素置換体における S_1 $^1B_{2u} \leftarrow S_0$ $^1A_{1g}$ 電子遷移における振電構造】

単体試料による一部置換体の振電スペクトル測定、重水素置換体混合試料を用いた質量選別REMPIスペクトル測定、蛍光寿命測定と励起ダイナミクスとの3つの結果について扱う。

D_{6h} 置換体である C_6D_6 とその一水素置換体である C_6HD_5 について蛍光励起(LIF)スペクトルを測定し、振電構造を比較した。 C_6D_6 では C_6H_6 同様に、 D_{6h} 点群の対称性による制約から 0_0^0 遷移はスペクトルに現れない。 C_6HD_5 は C_{2v} 点群に属しているため、理論の上では 0_0^0 遷移は対称性許容となるが、実際には観測されず C_6HD_5 の電子構造は C_6D_6 とほとんど変わらないことが確かめられた。振電スペクトルには ν_6 振動と全対称Breathing振動である ν_1 振動のコンビネーションバンドが多く見られたが、その他にも面外振動を含んだ振電バンドも強度を持っていた。本論文では、 $6_0^1 10_0^2$ バンドの非調和分裂についても触れる。

重水素置換体混合試料のREMPIスペクトルからは、 0_0^0 遷移エネルギーが N_D に比例して増加していることが確かめられた。この結果は、量子化学計算の結果からも裏付けられる。また、重水素置換により基準振動の混合が大きくなり、振動数や基準振動座標、スペクトル強度などが変化することが確かめられた。

$6_0^1 10_0^n (n = 0, 1, 2)$ バンドの蛍光寿命測定からは、 N_D が増えるほど蛍光寿命が長くなっていることや、 C_6H_5D で $6_0^1 10_0^2$ バンドの無輻射緩和が早くなっていることが判明した。

また本論文ではベンゼン分子の S_1 高エネルギー励起状態において無輻射緩和確率の劇的な増大が見られる「第三チャンネル」現象についても議論した。本研究で測定したエネルギー領域においては、第三チャンネル現象が起きている様子は見られなかった。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文で申請者は、すべての種類（13種）のベンゼン重水素置換体の構造と電子、振動、回転準位を高精度に決定する一連の高分解能分子分光の研究を行った。ベンゼンは最も基本的な芳香族炭化水素分子であり、申請者の研究成果は、化学結合と分子構造についての基礎的な取り扱いに対して大きく貢献するものである。

基底状態の正確な回転定数を得るために、超音速ジェットフーリエ変換マイクロ波分光システムを用いて、純回転遷移を観測した。これまでに他の方法で求められているものも加え、13種すべての回転定数を正確に求めることができた。申請者は、すべてのデータを最小二乗法を用いて統計的に取り扱い、それぞれの結合の平均結合長を求めた。その結果、ベンゼン分子では、水素を重水素に置換しても平均結合長はほとんど変化しないことが示された。脂肪族炭化水素分子では、3-5 mÅだけC-H結合の方がC-D結合よりも長いことが知られているが、芳香族炭化水素ではその差がかなり小さいと考えられる。これは、これまでの定説を覆す重要な結果であり、今後多くの多環芳香族炭化水素での検証が望まれる。

励起状態への電子遷移については、高分解能レーザー分光法を用いて、それぞれの置換体の S_1 状態の振電準位での回転定数を正確に求めた。重要なのは、重水素置換によって分子の対称性が変わり、振動、回転準位のエネルギーが変化することである。主なものは縮退振動準位間のコリオリ相互作用であり、多くの置換体で相互作用の強さを求めた。結果は、相互作用の大きさは置換した重水素の数で決まっており、加成性が成り立つことが示された。振動準位ごとのコリオリパラメーターを正確に決定したのは、本研究が最初の例である。

電子遷移の中には、いくつかの電子状態や振動モードどうしで相互作用が働いて、通常とは異なるスペクトル構造を示すことがある。申請者は、超音速ジェット中でのけい光励起スペクトルおよび質量選別REMPIスペクトルを精密に解析し、特定の重水素置換体では、面外の振動モードがスペクトル強度を与えていることがわかった。これは、さらに高エネルギー領域で起こる”第3チャンネル”にも分子の面外の歪みに関与していることを示唆するものであり、今後の励起分子ダイナミクスの研究の発展に寄与することが期待される。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った。全体的内容にわたって高水準の質問がなされたが、申請者はほぼすべてに的確な回答を与えた。その結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降